小さな原子クラスターの相空間構造と統計性

関西学院大学理 清水 寧、澤田信一

Abstract

ポスター発表では、小さなクラスターの運動を力学系の立場からみたらどのように見えるかについて、いくつかのトピックスに絞って紹介する。クラスターの中でもごく単純な Lennard-Jones クラスター LJ_3 を取り上げて、ポテンシャル曲面の上の運動、分子の配置、相空間の構造の対応を具体的に紹介し、さらに系のエルゴード性を前提とした遷移過程(異性化過程)に関する統計論とその破れについて議論する。

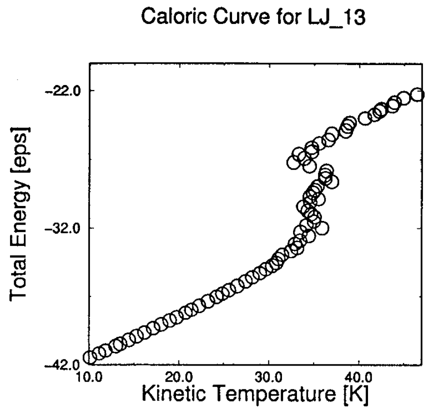
1 動機、方針、具体的な問題設定

1.1 研究の動機

原子クラスターは融点に比べて比較的低温においても、激しく運動することが知られている。例えば、ナノサイズ程度の(千個オーダーの原子からなる)金属原子クラスターは室温においても、活発な構造揺動を繰り返す [1]。これは系のポテンシャル曲面が比較的低いバリアで分割された多くの局所平衡点をもつことの一つの反映である [2, 3]。系の状態は、低温においては、ポテンシャル曲面の局所平衡点のまわりの微小振動に過ぎないが、全系のエネルギーがポテンシャルバリアを越えるエネルギーと、別の状態(隣の局所平衡点の領分)へ移行する。さらにエネルギーが大きくなると、様々なベイズンの中を激しく経めぐることとなり、これが原子クラスターの活発な異性化過程として現れる。

この原子クラスター系を自由度の大きな力学系として眺めてみよう。全エネルギーが小さく、局所平衡点まわりの調和振動に過ぎない運動形態をとるときは、系の相空間はほぼ KAM トーラスに囲まれていると予想される。系のエネルギーが大きくなるにつれ、トーラスは徐々に崩壊し、カオス領域が広がり、いずれほぼエルゴード的といえる状態が現れるであろう。しかし系のエネルギーが次第に高くなったときに、相空間は必ずしも単調にエルゴード化していくわけではない。細かくみれば、系の相空間を覆っていたトーラス構造は分岐を繰り返す。また系のポテンシャルの形状に応じて、全エネルギーが大きくなると新たなトーラスが現れる場合もある。こうした相空間の微細構造は、系のダイナミクスの個性である。しかし、系の統計力学的な性質を論ずる場合、系の個性は、もっと大雑把に、系のポテンシャルエネルギーの構造(例えば状態密度)などで十分である。つまり相空間でのダイナミクスの子細な個性は、系が大きくなったりエネルギー領域が大きいところでは、統計論の記述が有効になるのと裏腹に次第に見えなくなってゆくと考えられる。しかしどのようなエネルギー領域で見えなくなったり、顕在化したりするかについて、例えば原子分子クラスター系をみても、よく分かっているとは言いがたい。どこまで統計論が有効で、どこからもっと詳細な系の個性を考慮する必要があるかという知見は、実験技術の進展により細かい時間分解で原子分子の挙動が詳細に観測できる現在の状況で、ますます重要になると思われる。

一つ例をあげよう。下の図は $Lennard-Jones$ 系 LJ_{13} のカロリック曲線でみた疑似的な固液転移の様子である。
系の状態は、$35K$ あたりで急激に変化している。全エネルギーが増加しても、系の温度上昇がないということからも明らかなように、ここで比熱が発散的な振舞いをしていることがわかる。つまり、これは $T=35K$ で融解に類似な現象が起こっていることを示している。さて、この系において、エルゴード性はどこで成立している(統計的な記述が成立している)のであろうか。高いエネルギー領域ではエルゴード的であるという大雑把な予想はできても、それがどこで、またどのような意味で、どの程度エルゴード的といえるかという点ついては、(例えば [6, 7] のような非常に示唆的な研究もあるが)未だ確定的な答えは(筆者の知る限り)ない。



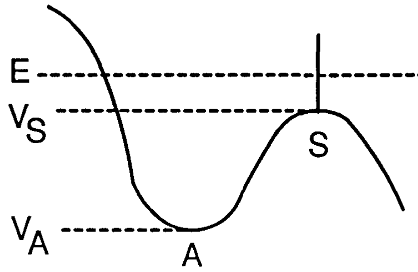
それは相空間の次元が高いことから、その中の構造を probe するのが困難であることによる。ちなみによく研究の対象となる LJ_6 や LJ_7 の相空間の有効な次元は、それぞれ 23、29 次元である。

統計的な記述が可能になることは、非線形性を強くしたり、系のサイズを大きくしたりするといずれ巨視的な変数 (あるいは集団座標や輸送係数) が「よい」変数として現れることを意味している。では統計的的記述が有効になるには、どのような条件が必要なのであろうか？相空間にいかなる構造が無くなるといった厳しい条件が必要なのだろうか？それとももっと緩い条件でもよい (例えばごく小さなトーラスが残っていたり、次元に低いトーラスが残っていても物理的にはあまり影響ない) のだろうか？各エネルギー領域でどのような相空間構造をもつかということを詳細知るということ以上に、物理的な立場からはこのような問いも重要であることを強調したい。その意味で、我々のここでの目的は、統計的記述の妥当性という視点からクラスター系の相空間の構造の様子を大雑把に探ることと言い替えられるかもしれない。具体的には以下でも述べるように、統計的記述の一例として有限系であるクラスターの異性化過程に対する統計論 (遷移状態理論) を準備し、非自明でできるだけ簡単なモデル (LJ_3)[4, 5] を用いたダイナミクスでの結果と、相空間を参照しながら、比較する。

1.2 方針 -Vineyard 理論の拡張-

広い意味での遷移過程を統計的に記述する最も基本的で素朴な理論は平衡統計力学の基づく遷移状態理論である。遷移状態理論は化学反応、核反応、原子拡散の理論など広い分野で有用であることは改めて強調する必要もないであろう。系の相空間構造がどのような状況であったときに、この有用な理論を安心して使えるかを確かめるために、簡単なモデル系で遷移状態理論の与える予想がどの程度成立しているかあるいは破れているかを検討したい。そのためにはまず有限系にも適用可能で、系がミクロカノニカルな状態にある仮定した場合の遷移確率に対する表式が必要がある。それもできるだけ fitting parameter がないものが好ましい。しかし、このような要請を満足する扱いやすい表現はないので、まずこれを導出する。そこで Eyring の議論から原子拡散過程を定式化したカノニカルな系に対する Vineyard の Harmonic model[8] のアイディアをミクロカノニカルな場合に適用し、有限系に関する遷移確率を求める。

いま、N 体系のハミルトニアン H を $H(\vec{q},\vec{p}) = H(q_1,q_2,..,q_{3N},p_1,p_2,..,p_{3N}) = \frac{m}{2}\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 + V(\vec{q})$ とし、全エネルギーが E であるとする。ここで、系がミクロカノニカル分布をするときに、次のようなポテンシャルの底が V_A、エネルギー V_S にあるバリアを越える確率を考えてみよう。



反応座標を $q1$、それに共役な運動量を p_1 とすると、バリアを越えて遷移を行う確率 Γ は

$$\Gamma(E) = \frac{\int_S \frac{p_1}{m} dp_1 \delta(E - H(\vec{q}, \vec{p})) \prod_{i=2}^{3N} dp_i \prod_{i=1}^{3N} dq_i}{\int_A \delta(E - H(\vec{q}, \vec{p})) \prod_{i=1}^{3N} dp_i \prod_{i=1}^{3N} dq_i} \tag{1}$$

で与えられる。ここで A は安定構造に対応するポテンシャルの Basin であり、S は A の境界で、鞍点で反応座標と垂直に交わる面である。$E_A = E - V_A$、$E_S = E - V_S$ とおき、安定点と鞍点でポテンシャル曲面の形が、それぞれ $\{\omega_i\}_{i=1}^{3N}$ と $\{\omega'_i\}_{i=2}^{3N}$ の振動数をもつ調和振動子で近似できるとする。このとき、積分は解析的に実行できて、

$$\Gamma(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{\prod_{i=1}^{3N} \omega_i}{\prod_{i=2}^{3N} \omega_i{}'} (\frac{E_S}{E_A})^{3N-1} \tag{2}$$

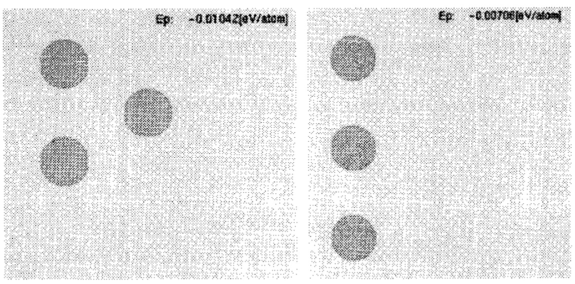
を得る [9, 10]。まとめると、反応座標以外の各自由度が調和振動子で近似でき、それら全体でミクロカノニカル分布していると仮定したとき、反応座標に沿っての遷移確率 Γ に関してこのような表式が求めることができる。これは熱力学極限で、いわゆるアレニウス則と完全に一致するという点で有限系であることを考慮したアレニウス則と解釈できる。

1.3 具体的な問題設定

上述した有限系に対する統計論の結果を出発点として、実際の $Lennard-Jones$ クラスター (LJ_3) での分子動力学でみられる遷移過程を調べる。(6-12)Lennard-Jones ポテンシャル

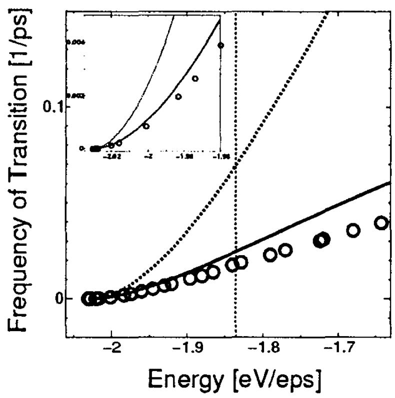
$$V(r) = 4\epsilon[(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^6],$$

で相互作用する 3 体系 LJ_3 は、基本的に一つの安定構造 (正三角形構造) しかもたない (次図左)。



この構造は幾何学的には同値だが並び方の異なる異性体 (permutational isomer) をもつ。系のエネルギーを大きくすると、直線上に 3 つの原子が並ぶ配置 (次図右) がポテンシャル曲面の鞍点となり、この配置を通じて、異性化過程を繰り返す。さてこの異性化過程の遷移確率は、系がミクロカノニカルであることを仮定した統計論の結果と一致するだろうか？分子動力学によって求めた遷移確率と統計理論の結果を比較したところ、バリアエネルギーを僅かに越えたエネルギー領域で両者はよい一致を示した。一方 (2) 式の基づく Vineyard の harmonic model からの結果 (下図点線) は、遷移確率

をかなり過大評価する。このとき相空間の様子はほぼエルゴード的になっており、統計理論の妥当性はこのことからも確認できる。一方、さらにエネルギーを上げていくと、鞍点近傍の不安定周期軌道が安定な軌道族に変化する (つまりトーラスが発生する) ことが数値的に確認できた。直前までほぼ満足されていたミクロカノニカル性はこのとき徐々に破れ、遷移確率についても統計理論の結果 (実線) と古典軌道から得られる結果 (○) にずれが現れる。トーラスの発生により実際の遷移確率は統計理論の予測よりも小さくなることがわかった。トーラスの発生は、平均化法から予想できる前提条件 (反応座標に垂直な方向の曲率が大きく高次の非線形カップリングが大きい) を満たせば、LJ_3 より大きなクラスターの鞍点近傍でもおこることが予想される。ここでの結果は、そのような状況でミクロカノニカル遷移状態理論が異性化過程の正しい遷移確率を与えない可能性を示唆している。



参考文献

[1] J. O. Bovin, R. Wallenberg, and D. J. Smith, Nature (London) **317** (1985) 47; S. Iijima and T. Ichihashi, Phys. Rev. Letters, **56** (1986) 616;, M. Mitome, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, Z. Phys. **D12** (1989) 45; P. M. Ajayan and L. D. Marks, Phys. Rev. Letters. **63** (1989) 279

[2] P.M. Ajayan and L. D. Marks, Phys. Rev. Lett. **60** 585(1988);*ibid,*, **63** 279 (1989)

[3] S. Sawada and S. Sugano, Z. Phys. **D14**, 247(1984); S. Sawada and S. Sugano, Z. Phys. **D20**, 258(1991); S. Sawada and S. Sugano, Z. Phys. **D24**, 377(1992)

[4] R.J.Hinde and R.S.Berry, J. Chem. Phys.**98** (1992)1376; R.J.Hinde and R.S.Berry, J. Chem. Phys.**99** (1993)2942

[5] C.Amitrano and R.S.Berry, Phys. Rev. Lett.**68** (1992) 729; C.Amitrano and R.S.Berry, Phys. Rev. **E47** (1993)3158

[6] C.Seko and K.Takatsuka, J. Chem. Phys. **108**(1998)4924; K.Takatsuka and T.Yanao, J. Chem. Phys. **113** (2000)2552

[7] M.A.Miller and D.J.Wales, J. Chem.Phys.**113**(1997)2552

[8] G.H.Vineyard, J.Phys.Chem.Solids **3** 121(1957); Harmonic model の拡張としては M.Toller, G.Jacucci, G.DeLorenzi and C.P.Flynn, Phys.Rev.**B32**(1985) 2082

[9] S.Sawada, unpublished.

[10] Y.Shimizu and S.Sawada, in preparation.